

⑨ Int. Cl.

O 01 b
O 01 g
O 01 f

⑨ 日本分類

15 F 13
15 F 26
15 F 2
15 F 1

日本国特許庁

特許公報

⑩ 特許出願公告

昭47-46274

④ 公告 昭和47年(1972)11月21日

発明の数 1

(全5頁)

1

2

④ 細分された酸化物の製法

① 特 願 昭29-29164

② 出 願 昭29(1954)12月30日

優先権主張 ③ 1941年2月27日 ④ ドイツ
国 ⑤ D3505

③ 1942年2月27日 ④ ドイツ
国 ⑤ D87110

③ 1942年3月30日 ④ ドイツ
国 ⑤ D3511

③ 1943年2月12日 ④ ドイツ
国 ⑤ D3504

③ 1943年7月13日 ④ ドイツ
国 ⑤ D3503

③ 1943年7月13日 ④ ドイツ 15
国 ⑤ D3520

③ 1943年7月13日 ④ ドイツ
国 ⑤ D3519

③ 1943年7月13日 ④ ドイツ
国 ⑤ D3518

③ 1943年7月13日 ④ ドイツ
国 ⑤ D3517

③ 1948年12月31日 ④ ドイ
ツ国 ⑤ P30109

抗 審 昭31-1506

⑦ 発 明 者 ハリー・クレツプフェル
ドイツ国フランクフルト・アム・
マイン・ベートーベン・ストラッセ
63

⑦ 出 願 人 ドイツチェ・ゴールド・ウント・ 30
ジルベルシャイ・デア・ンスタルト・
フオールマルス・ロエツスレル
ドイツ国フランクフルト・アム・
マイン・ワイス・フラウエン・スト
ラーセ9

代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデルホ
フ

発明の詳細な説明

本発明によれば、特に有利で新規の諸性質を有する、極度に細分された金属または非金属の酸化物が得られる。たとえば、細分された二酸化硅素を製造する場合、粒子の大きさを場合により0.01μ以下にまですることが出来る。本発明の要旨とするところは、相当する酸化物を作るべき揮発性の金属または非金属化合物、特にハロゲン化合物を、蒸気又はガスの状態で、酸化剤または加水分解剤を以て高温のもとに分解して酸化物とし、出来た酸化物エアロゾルを、凝結後に分離する点にある。この場合、揮発性の金属または非金属化合物の分解は、可燃性かまたは不燃性のガスもしくはその双方の存在で連続的に行うが、なおまたこの反応混合物に窒素のような希釈作用をするガスを加えてもよい。上述の反応は、ノズル、ホールバーナーまたはスリットバーナーで作られる焰の中で行うのが有利である。多くの場合、焰をダニエル・コックの形式の装置で形成するのよい。

20 連続作業に特に適当なのは、特に水素を含有するかまたは提供する可燃性ガスもしくは殊に酸素を含有する不燃性ガスで作った焰中で分解することである。可燃性ガスとしては、一酸化炭素のみならず、主として水素、メタン、石炭ガスなども使用しうる。

35 燃料としての使用可能性にせよ、粘稠剤であれ、とにかく特に高活性の酸化物を製造するためには、焰の温度を比較的低くし、分解すべき金属化合物及びガスを高度の流速で焰に連続的に供給して、反応生成物が再結晶または表面変化を来たすことなく、急速に焰区域から遠ざけられて、冷却するようにするのが適当とするが、しかしその場合には、いずれにせよ、水または他の凝縮し易い反応生成物の露点以上に温度を維持せねばならない。

35 ガス状の反応生成物からのエアロゲルの分別とその分離は、自体公知の形式で分室、フィルターまたは電気分離器中で行うことが出来る。しかし

3

ながら、場合によつては冷却された。運動する面、たとえばローラで分離を行つて、分離した酸化物粒子がもう一度分解域を通過するのを、撮取つて防いでもよい。

既に述べたように、原料物質として使用するものは、たとえばベリリウム、アルミニウム、鉄、ジルコン、チタン及び特に硅素のような金属または非金属の特にハロゲン化物、殊に塩化物である。同様に、揮発性のオキシ塩化物、たとえば塩化クロミルまたは塩化バナジルを使用することも出来る。金属または非金属の揮発性有機化合物も使用できるから、たとえば有機金属化合物またはエステルが該当することになり、これを例示すると、酢酸ベリリウム、ジメチル亜鉛、硅酸エステル、四エチル鉛などである。最後に、たとえばシランのように一部塩素化された揮発性の金属または非金属水素化合物も、原料として用いることが出来る。

可燃性の物質または燃焼を維持する物質の種類及び組成によつて本発明では、反応帯域（たとえば燃自体）中の温度を特に簡単且つ適当に調整することが出来る。燃焼させるガスの組成を変化させたり、これらのガスに分解すべき物質を負荷することによつて、この方法を実施する更に他の適当な可能性が開拓される。細分された酸化物（たとえば四塩化硅素から出発すれば、酸化硅素）の粒子の大きさは、反応混合物の酸素含有量が増大するにつれて、減少することが判つた。アエロゲルの更に他の性質、たとえば液体を粘稠にする能力、更にラッカー、ワニス、顔料などにおけるその沈降性は、酸素含有量の変化と、これに伴う粒子の大きさの変化によつて、多くの場合、著しい影響を受けるから、この点で、本方法を実施する場合に、これらの性質を制御する方策が与えられている。

揮発性の金属または非金属化合物、殊にハロゲン化合物（たとえば四塩化硅素蒸気）で担体ガスを負荷することも、所望の一定の粒子の大きさを得る場合に重大な役割を演じるが、その際、粒子の大きさの変化と共に、もちろんアエロゾルの諸性質もまた変動する。硅酸の場合には、担体ガス $1 m^3$ につきハロゲン化硅素の負荷率を $2500 g$ 以下、特に $2000 g$ 以下、たとえば約 $1000 g$ 程度に維持すると、たとえば活性の点で最良の

4

性質を有するものが得られる。

負荷率が低くなるほど、酸化物の粒子は細くなるが、しかし経済上の理由から、たとえば担体 $1 m^3$ 当り $500 g$ 以下には下げない。担体ガスを $1 m^3$ 当り約 $2500 g$ 以上のハロゲン化硅素で負荷すると、粒子は粗くなり、その際、活性度その他の価値ある性質、たとえば液体を粘稠にする能力は、比較的急激に低下する。たとえば粒子の大きさが $2 \sim 10 m \mu$ の硅酸アエロゾルは、過炭酸塩の安定剤として特に好適であるが、その際このアエロゾルは、硅酸マグネシウムのような、やはり過炭酸塩の他の安定剤と一緒に使用することも出来る。

担体ガスとしては、揮発性の金属または非金属化合物を除いた、すべての可燃性または不燃性のガスが該当し、即ちたとえば、場合により酸素または他の可燃性が不燃性のガスもしくはその双方と一緒にした石炭ガス、水性ガス、コークス炉ガスなどを指すのである。

本発明によれば、流速を高くし、焰の温度を低く、たとえば $700 \sim 1400^\circ C$ の間に維持して、形成する酸化物粒子の再結晶または表面変化をさせながら、反応生成物が焰帯域から急速に分離され、冷却されるようにするが、しかしこの場合、水または他の凝集し易い反応生成物の露点以上に温度を維持する。更に或る場合には、著しく圧力を低下して反応（殊に焰）を維持することも出来る。

ノズルまたはバーナーが或る程度急速に詰まるという危険はよく起こるが、これは本発明によれば、限られた沸点範囲内で留出する適当な金属の化合物の留分を使用することにより、簡単に避けることが出来る。従つて本発明では、使用する原料物質、たとえば四塩化硅素または他の金属や非金属のハロゲン化物を、そのまま直ちにバーナー供給しないで、なかんずく揮発し難い成分を、これら原料物質から分別蒸留などによつて分離除去するのが有利である。多くの場合には、揮発し難い成分を分離するだけで充分であるが、しかし処理する原料物質から約 $50^\circ C$ 以内で塔頂留分を留出させることの出来る場合も多い。もつとも、特に円滑な操業を保証するためには、沸点範囲をもつと狭く選定するのが有利とする。

本発明の方法により細分された二酸化硅素を作

5

る場合、アルミニウムまたはチタンがそのまま又は化合物の形で原料物質中に存在することは、製造工程の経過に有害な作用を及ぼす。ところが、出来るだけアルミニウムまたはチタンもしくはその双方を含まない原料物質を使用し、この場合、アルミニウムもしくはチタンまたはその双方の含有量を1%以下、特に0.1%以下に維持するように注意するときは、焰中において、たとえば水素の存在で、極めて均一で細分されたアエロゾル、たとえば二酸化硅素の得られることが判明した。

たとえばハロゲン化硅素、殊に硅素鉄から有利に得られる四塩化硅素を使用すると、不純物として、あらゆる場合にアルミニウムが存在する。これらの妨害的な元素の分離は、四塩化硅素から公知の方法、たとえば極めて真重に蒸留することにより、これらの不純物を除去するかまたは1%以下に、しかも0.1%以下にすら低下させることによつて、行うことが出来る。

石炭ガスなどのような水素を含むガスもまた、導管やバーナーの閉塞を惹起することがあつて、これにより直ちに、本発明によつて作られる高分散性の酸化物の品質を低下させるから、その点で注意を払わねばならない。なおまた、それによつて直ちに、通過率も著しく低下する。即ち、本発明によるアエロゾルを製造する場合に反応温度を作るため、蒸発可能の金属または非金属化合物に添加され、引続き点火させられる水素含有ガスは、往々にしてアセチレンまたはその同族体もしくはオレフィンなどのような不飽和化合物を含むことが判明したのである。そこで本発明では、純粋な点火ガス、水素や水性ガス、コークス炉ガス、石炭ガスその他のような水素含有ガスを使用するか、または不飽和化合物を適当に処理することによつて添加ガスを精製するのを適当とする。

透明な硅酸製品を作る場合、加水分解可能な硅素化合物をガス焰中で分解させ、細かに粉碎された硅酸を作つた上で、この硅酸をガラス化して透明な物体にすることは既に知られている。この方法によれば先ず、たとえば2~5mmの充分な厚さの、連なつた層を作つてから、始めてガラス化するのであるが、この場合でさえ決して本発明による生成物は得られない。何故ならば、種々の用途に関して特に有利で、全く新規の性質を示す程度に細分された酸化物を熱分解によつて作るために

6

は、本発明により、酸化物の粒子を水または塩酸もしくは他の凝縮し易い蒸気状の副産物の露点以上の温度で分離させ、適当な高い粒化速度を選定することにより速かに反応帯域から遠ざけ、他の反応生成物の露点以上の温度に冷却することを必要とするからである。このためには、前述のように、酸素の一部を直接に焰の前面に供給する手段をとることも出来る。必要に応じて冷却された、運動する面に分離させる場合には、分解帯域をもう一度通過するのをさける必要がある、何故ならば、これによつて粒子が粗大化して、シンター化が起こるからである。露点以下で、水、酸類などを凝縮させながら操作する場合にも、やはり粗大な粒子を生じるが、このものは本発明による生成物の特別な性質を示さない。

本方法では、水またはハロゲン化水素酸、たとえば塩酸が出来るにも拘らず、意外にも卑金属製装置、たとえば鉄合金、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛または亜鉛合金、その他の卑金属もしくは金属合金より成る装置中で実施することが出来て、しかも腐食現象は起こらない。製造した、細分された金属または非金属酸化物の蒐集及びハロゲン化水素と水蒸気の混合物の分離も、本発明による前述の温度条件を維持すれば、卑金属装置中で実施することが出来る。

本発明により製造したアエロゾルは、使用した原料物質の種類及び高温酸化または加水分解の如何に応じて、出来た製品がまだ不純物を含んでいる限りは、更に後処理を施すのを適当とする。原料物質として、たとえば四塩化硅素を使用すれば、相当する硅酸アエロゾルの高い吸収能に応じて、なお或る程度の塩化水素を強固に保有する生成物が得られる。ところが、この含有された塩酸は、本生成物を種々な使用目的に対して無価値なものにする。得られる高分散性の生成物は、再アグロメレーションの傾向が極めて強く、これは殊に高温で顕著である。本発明によれば、金属または非金属の揮発性化合物をガスの状態で、場合により酸化作用または加水分解作用のガスまたは蒸気存在で、水または塩酸もしくは他の凝縮し易い蒸気状の反応生成物の露点以上の温度熱分解して得られる金属または非金属の高分散性酸化物の精製だけを、次のようにして先に行う、即ち分離した酸化物を、約200~約500℃の温度、即ち赤

7

熱以下の温度で、場合により流動するガスまたは蒸気状の媒質中で、分解によつて生じる不純物が全部または十分に除去されるまで熱処理を施すのである。

この熱処理は、場合によりアエロゾルを分離した直後に行う。

この熱処理は、蒸気及びガス、たとえば空気、水蒸気、窒素、発熱炉ガスなどの存在で行うのがよい。他の実施形式によれば、酸性作用の成分、たとえば塩酸の除去は、ガス状のアモニアを一結に使用することによつて助成される。精製操作は、上述のガスを並流か、更によいのは向流で、上述の温度を示す細分された物質上に導くことによつて助成することが出来る。処理期間は、その都度の作業条件によつて定まるが、先ず、酸化物上に存在する気圈が、除去すべき物質、たとえば塩化水素を出来るだけ含まなくなるまでの程度に達する。

上述の後処理は、たとえば高分散性のアエロゾルを鋼製無端ベルト上に沈降させて、このベルトで焙焼域から、上述の温度、たとえば300~400℃の支配する室中へ導くようにして行うことが出来る。それと同時にこの個所で、適当に予熱した水蒸気、空気などの流れを向流で、鋼製ベルトに沿つて導いてもよい。次いで、この室区間を通過した後、このように処理したアエロゾルを鋼製ベルトからかき取つて集める。

多くの場合、後処理は別個の装置中で行うのがよい。その際、熱分解室中で得た高分散性の酸化物をば、移送装置を備えた回転管、灌注装置を有する回転シリンダなどの中に填め、次いでこれをやはり上記の温度に加熱してもよい。それから、これらの装置中で、好ましくない混入物を上述のように分離または無害化するのを、やはり有利なのは、ガスまたは蒸気の流れを利用して行う。意

外にも、この後処理の際にアエロゾルの分散度は少しも低下しないことが判つた。これらの生成物は純粋の形で得られ、従つて多種多様の用途に向けることが出来る。

本発明による新規の、高度に分散性の酸化物は、非常にかさ張つた生成物で、この形では往々にして処理及び包装が困難であり、輸送の際に多くのスペースをとる。たとえば硅酸アエロゾルのかさ密度は0.023である。この生成物は、たとえば

8

ゴムなどの填料として特に適当なので、未加硫のゴムに配合する場合、そのかさ密度が小さいためと、それに伴う飛散性のために、甚だしい困難をひき起こす。液体、溶液、ラッカーなどに混ぜることも、極めて小さいかさ密度のため、非常に困難である。

活性その他の性質にいさかも影響を及ぼすことなしに、本発明によつて作るアエロゾルを自体公知の手段、たとえばプレスやボールミルによるか、混合機その他の装置中で処理することにより圧縮して、その容積を低下させることが出来る。

0.023のかさ密度を有する硅酸アエロゾルは、たとえば10気圧の圧力により、0.25のかさ密度にすることが出来る。この加圧処理によつて、20%当り重量は約1000%増大するにも拘らず、この生成物はゴムに配合した後に、そのゴム工業上の活性を何ら害られることはなく、しかも、このように圧縮された状態では、これまでかさ張つた状態のアエロゾルを同じ条件のもとで配合するのに要した時間の数分の一で配合を行うことが出来る。

圧縮した物質は、任意の形、たとえば板、立方体、小球などの形で、引続き他の用途に向けることが出来る。

本発明方法によつて作つたアエロゾルは、極めて多方面の使用を許す性質により優れている。これらは合成または天然ゴムの填料として、有利に使用することが出来るが、その際ゴムの諸性質は、これまで活性カーボンブラックで目的を達したよりも、場合によつては一そう高度に改善される。更に本発明によるアエロゾルは、あらゆる種類の合成物質、殊にたとえばビニル化合物、アクリル酸誘導体、酢酸ビニルなどの重合によつて形成される合成樹脂の補強作用をする填料として、有利に使用できる。本発明方法は、たとえば自体公知の形式ではば蒸気状の塩化鉄と塩化アルミニウムの混合物を分解し、次いで前述の様式で処理するようにして、混合生成物を製造するのにも適している。こうすれば、個々の粒子中に常に塩化鉄と塩化アルミニウムが特に緊密に混合して存在するアエロゾルが得られる。

例 1 ;

水素を0℃で四塩化硅素で飽和して、1mmの孔を有する鉄製ノズルから空気中で燃焼させる。バ

9

バーナーの負荷は、毎時水素35ℓにする。すると、バーナーから発生する焰から、 SiO_2 霧が逃出する。この SiO_2 の霧は、冷却した回転する鉄製ローラで連続的に捕集する。生成物は撮取装置によつて、冷却したローラから取去る。ローラからバーナーの口までの距離は40mmで、焰の上部がローラをなめる程度である。この場合、分離は事実上定量的であるから、硅酸の収率もやはり定量的となすことが出来る。

例 2:

空気に、60℃で四塩化チタン蒸気を負荷し、水素を混入した後、鉄製バーナーから燃焼させる。焰中に形成する二酸化チタンの煙霧は、陶器製のロウソク型フィルタ中で實際上定量的に分離される。

特許請求の範囲

揮発性の金属または非金属化合物を、ガス状で可燃性または不燃性ガスの存在のもとに焰中で分解することにより、細分された金属または非金属酸化物を製造する方法において、揮発性化合物を可燃性の、殊に水素を含有するかまたは水素を形成するガスおよび酸素を含有するガスと共に、バーナを経て、細分された酸化物融点以下の温度で、低い焰温度と高い流速を維持しながら連続的に焰に供給して、反応生成物が再結晶または表面変化を受けることなく急速に焰区域から遠ざけられ、水または他の凝縮し易い反応生成物の露点以上の温度に冷却されて、凝結後に分離されるようにすることを特徴とする細分された酸化物の製法。

付 記

- 1 形成した酸化物の分離を、場合により冷却された運動する面、たとえばローラで行い、分離した生成物を撮取つて、これがもう一度分解域を通過しないようにする特許請求の範囲記載の方法。
- 2 粒子の大きさを調整するために、ガス混合物中の酸素含有量を変える特許請求の範囲及び付記1記載の方法。
- 3 揮発性の金属または非金属化合物、特にハロ

10

ゲン化硅素担体ガスに装入する割合を、たとえば担体ガス約1000gr/chmの場合、約2500gr以下、有利なのは2000gr以下にする特許請求の範囲及び付記1~2記載の方法。

- 4 通常沸点範囲の相当広い原料を使う場合には、限られた沸点範囲内、たとえば50℃以下で留出する原料の留分のみを、ノズル、バーナーなどに供給する特許請求の範囲及び付記1~3記載の方法。

- 5 特にハロゲン化硅素を使用する場合、チタンまたはアルミニウムもしくはこの両者が、たとえば1%以上、殊に適当なのは0.1%以上存在しないように配慮する特許請求の範囲及び付記1~4記載の方法。

- 6 揮発性金属または非金属化合物、殊にハロゲン化硅素蒸気を分解するのに、アセチレン、オレフィンなどのような不飽和化合物を含まない(特に水素含有の)可燃性ガスを使用する特許請求の範囲及び付記1~5記載の方法。

- 7 アエロゾルの分解及び収容を、卑金属製、殊に鉄またはアルミニウムもしくはそれらの合金製の装置中で行う特許請求の範囲及び付記1~6記載の方法。

- 8 分解せる酸化物に、ガスまたは蒸気状媒質の流れの中で約200~500℃の温度において、分解で出来た不純物が完全にまたは十分に除去されるまで熱後処理を施す(但し製造工程中になお、沈殿面における分離の直後に酸化物のこの後加熱を行うことが出来る特許請求の範囲及び付記1~7記載の方法。

- 9 嵩張つて生じる生成物のリットル重量を、プレス、プレット、混合機などで増大させる特許請求の範囲及び付記1~8記載の方法。

引用文献

- 英国特許 438782
英国特許 486158